

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-324053

(43)Date of publication of application : 08.12.1998

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B32B 5/18
B41J 2/01
// B32B 23/04
C08J 7/04
C08J 9/28

(21)Application number : 09-134788

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1997

(72)Inventor : SUGIMOTO KENJI
IBUKI ICHIRO

(54) RECORDING MATERIEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize the excellent absorbing capability of ink by a method wherein a porous film containing the nitrates of a carboxyalkylcellulose, the degrees of substitution of a nitrate group and of a carboxyalkyl ether group per glucose anhydride unit of which has respectively specified values, is formed on one side of a base material.

SOLUTION: This recording material is produced by forming a porous film containing the nitrates of a carboxyalkylcellulose on at least one side of a base material. Each of the nitrates of the carboxyalkylcellulose is an aqueous cellulose derivative having the degree of substitution of a nitrate group per glucose anhydride unit of 0.2-2.95 and that of a carboxyalkyl ether group per glucose anhydride unit of 0.05-2.80. If the degree of substitution of the nitrate is below 0.2, the insufficient water resistance of the porous film results, while if the degree of substitution of the nitrate exceeds 2.95, a lower hydrophilic nature and an insufficient absorbing capability of water-color ink result. In addition, if the degree so substitution of the carboxyalkyl ether group is below 0.05, a lower hydrophilic nature results, while if the degree of substitution of the carboxyalkyl ether group exceeds 2.80, the insufficient water resistance of a film results.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324053

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
B 3 2 B 5/18		B 3 2 B 5/18	
B 4 1 J 2/01		23/04	
// B 3 2 B 23/04		C 0 8 J 7/04	C E P H
C 0 8 J 7/04	C E P	9/28	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-134788

(22) 出願日 平成9年(1997)5月26日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 杉本 権司

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(72) 発明者 伊吹 一郎

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 記録材料

(57) 【要約】

【課題】 インクの吸収能力に優れた記録材料を提供する。

【解決手段】 基材の少なくとも片面に、無水グルコース単位1個あたり、硝酸エステル基置換度が0.2～2.95、カルボキシアルキルエーテル基置換度が0.05～2.80であるカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含む多孔質皮膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも片面に、無水グルコース単位1個あたり、硝酸エステル基置換度が0.2～2.95、カルボキシアルキルエーテル基置換度が0.05～2.80であるカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含む多孔質皮膜が形成されてなる記録材料。

【請求項2】 基材の少なくとも片面に、無水グルコース単位1個あたり、硝酸エステル基置換度が0.2～2.95、カルボキシアルキルエーテル基置換度が0.05～2.80であるカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含むエマルジョンまたはそのエマルジョンと成膜助剤から多孔質皮膜を形成することを特徴とする記録材料の製造方法。

【請求項3】 基材の少なくとも片面に、無水グルコース単位1個あたり、硝酸エステル基置換度が0.2～2.95、カルボキシアルキルエーテル基置換度が0.05～2.80であるカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含む溶液であり、溶媒が溶質に対して貧溶媒および良溶媒の混合溶媒で、かつ貧溶媒の沸点が良溶媒の沸点より高い混合溶媒を使用した当該溶液から多孔質皮膜を形成することを特徴とする記録材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材の少なくとも片面に、多孔質皮膜が形成された記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来使用されている記録方式として、ワイヤードット方式、感熱発色方式、感熱溶融熱転写方式、感熱昇華熱転写方式、電子写真方式、インクジェット方式等の種々の方式がある。この中でも、インクジェット方式は、記録材料として普通紙を使用でき、プリントコストが安い、装置がコンパクトで騒音がなく、高速記録、カラー化が容易、絵柄が鮮明である等の特徴があるので、コンピューターなどによって作成した文字、図形などの画像情報を高速かつ正確にアウトプットするプリンターとしての利用が増している。記録材料にプリントされたものは、オーバーヘッドプロジェクター（OHP）用の原稿の他、大型ポスター、ディスプレイ、チラシ等の広告物などの意匠性を持つメディアとして利用する要求なども高まってきている。

【0003】インクジェットプリンターは、技術の進歩が早く、益々高速記録の傾向にある。高速記録するには単位時間当たりのインク吐出量を増す必要があり、それにより記録材料も、より高インク吸収能力を要求されている。従来のインクジェット記録材料としては、インク受容層として紙、プラスチックシート、ガラス板などの表面に、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール

などの水溶性樹脂をコーティングして連続皮膜を形成し、その水溶性樹脂に直接インクを吸わせるもの（例えば、特開昭55-146786号公報、特開昭56-99692号公報、特開昭59-174381号公報）、あるいは擬ベーマイト構造のアルミナ水和物をコーティングして微細な空隙を有する皮膜を形成し、その空隙にインクを吸わせるもの（例えば、特開平2-276670号公報）等があった。

【0004】しかしながら、連続皮膜を形成させたものは、水溶性樹脂を用いていると言うものの吐出されたインク量を十分に吸収できず、また耐水性も低い。無機質により微細な空隙を有する皮膜を形成させたものは、インクの吐出量を上げると、インクを完全に吸収できずに、滲みが発生し、高速記録に対応できなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、インクの吸収能力に優れた記録材料を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、カルボキシアルキルセルロース硝酸エステル類のガラス転移温度が150～180℃と高いことに着目し、多孔質な皮膜を形成させることにつき鋭意検討の結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は下記の通りである。

【0007】1）基材の少なくとも片面に、無水グルコース単位1個あたり、硝酸エステル基置換度が0.2～2.95、カルボキシアルキルエーテル基置換度が0.05～2.80であるカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含む多孔質皮膜が形成されてなる記録材料。

2）基材の少なくとも片面に、無水グルコース単位1個あたり、硝酸エステル基置換度が0.2～2.95、カルボキシアルキルエーテル基置換度が0.05～2.80であるカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含むエマルジョンまたはそのエマルジョンと成膜助剤から多孔質皮膜を形成することを特徴とする記録材料の製造方法。

【0008】3）基材の少なくとも片面に、無水グルコース単位1個あたり、硝酸エステル基置換度が0.2～2.95、カルボキシアルキルエーテル基置換度が0.05～2.80であるカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含む溶液であり、溶媒が溶質に対して貧溶媒および良溶媒の混合溶媒で、かつ貧溶媒の沸点が良溶媒の沸点より高い混合溶媒を使用した当該溶液から多孔質皮膜を形成することを特徴とする記録材料の製造方法。

【0009】以下、本発明につき詳述する。本発明に用いられる基材は、紙類、プラスチックシート類、皮革類、布類、ガラス類、金属類である。最も応用範囲の広いプラスチックシートの例としては、ポリエステル、ポ

リ塩化ビニル、ポリオレフィン、ポリスチレンのシートが挙げられる。シート表面は、濡れ性付与、バインダー塗布層との接着性付与、塗工作業性付与等の目的で、空气中あるいはその他の雰囲気中でのコロナ放電処理、プライマー処理、化学処理されていても良い。シートの厚みは、1～500 μ mが好ましく、更に好ましくは20～250 μ mである。

【0010】本発明に使用するカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類とは、カルボキシアルキルセルロース中に含まれる硝酸エステル基置換度が0.2～2.95、カルボキシアルキルエーテル基置換度が0.05～2.80であり、詳しくは特開平5-39301号公報、特開平5-39302号公報に開示された水性セルロース誘導体を言う。

【0011】カルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類の硝酸エステル基置換度が0.2未満では、多孔質皮膜の耐水性が不十分であり、2.95を越えると親水性が低くなり、水性インク吸収能力が不十分となる。また、カルボキシアルキルエーテル基置換度が0.05未満では親水性が低くなって、水性インク吸収能力が不十分となり、2.80を越えると皮膜の耐水性が不十分となる。

【0012】カルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類は、含まれるカルボキシル基の一部、あるいは全部が中和されていても構わない。中和剤の例としては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、有機アミン等の陽イオンの1種または2種以上を用いることができる。本発明に使用するカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類は、エマルジョンの形態、水に溶解、有機溶剤に溶解、有機溶剤と水の混合物に溶解した形態で用いることができる。

【0013】本発明でいうカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含む多孔質皮膜やエマルジョンとは、上記に示したカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を10重量%以上含有して構成された多孔質皮膜、また有効固形分の10重量%以上含有するエマルジョンのことを言う。カルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類以外の構成物としては、従来から使用されているセルロース硝酸エステル類の可塑剤、例えば、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル類、トリクレジルフォスフェート、トリスジクロロプロピルフォスフェート等のリン酸エステル類、ヒマシ油、ショウノウ等の1種または2種以上の組み合わせが挙げられ、また、以下に示す成膜助剤の例に挙げられる物質も使用できる。

【0014】本発明に使用される成膜助剤は、エマルジョンの成膜性を向上させる目的で使用する。従って、上記で示したカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステ

ル類を水に溶解、有機溶剤に溶解、有機溶剤と水の混合物に溶解したもの他に、ゼラチン誘導体、澱粉誘導体、セルロース誘導体、合成高分子等の水溶液、有機溶剤溶液、有機溶剤と水の混合物の溶液、エマルジョンの用いられる。

【0015】ゼラチン誘導体の例としては、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酵素処理ゼラチン等が挙げられる。澱粉誘導体の例としては、酸化デンプン、カチオン化デンプン、エーテル化デンプン等が挙げられる。セルロース誘導体の例としては、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

【0016】合成高分子の例としては、不飽和有機酸および/またはその塩類、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、不飽和オレフィン類、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリロニトリル等の単量体の1種または2種以上の重合体または共重合体、ポリビニルピリジウムハライド、各種酸化度のポリビニルアルコール、カルボキシ変性、カチオン変性、両性のポリビニルアルコール、ポリエーテル、ポリビニルケトン、ポリビニルエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等が挙げられる。

【0017】また、上記以外に紫外線硬化剤、電子線硬化剤、熱架橋剤等といった反応性を伴って架橋を生成する各種架橋剤、硬化剤も挙げられる。上記に示した各成膜助剤は、一種または二種以上の混合物として使用することができる。成膜助剤の使用量としては、カルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含むエマルジョンに対して、1重量%～50重量%であり、好ましくは、2重量%～25重量%である。

【0018】本発明で言うカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含む溶液とは、上記に示したカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を、有効固形分の10重量%以上含有した溶液で、有効固形分が10～90重量%のものを言う。本発明で言う溶質の貧溶媒および良溶媒とは、単独ではカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類および成膜助剤の例として挙げたものを殆ど溶解しないものを貧溶媒とし、溶解するものを良溶媒とする。カルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類は、硝酸エステル置換度とカルボキシメチルエーテル置換度によって溶解性が変わり、また溶質の種類によっても溶解性が変わるので、一概にその例として規定できないが、水およびアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類等の有機溶剤から沸点の高い貧溶媒と沸点の低い良溶媒の組み合わせを選択できる。混合の重量比としては、貧溶媒が10重量%～50重量%、良溶媒が50重量%～90重量%の比率が好まし

い。

【0019】本発明において、カルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含む溶液からの多孔質皮膜の形成は、塗工後の乾燥により、先ず沸点の低い良溶媒が徐々に蒸発し、塗液中の貧溶媒が多くなっていき溶質が微細なゲルとなって析出し、最終的に貧溶媒の蒸発によりなされる。上記に示した製造方法以外の工業的手段としては、ポリマーと溶剤又はポリマー間のスピノーダル分解挙動を利用したポリマーの相分離方法、化学発泡、物理発泡により皮膜中に孔を形成する方法等も挙げることができる。

【0020】本発明においては、多孔質皮膜を基材上に生成させることにより、インク吸収能力を大幅に向上させることができる。本発明でいうインク吸収能力とは、インク受容体へのインク吸収速度とインク吸収量を併せた能力のことをいう。その簡便な評価方法としては、最も手軽に使用できるインクジェットプリンターによる印字性より判断できる。インクジェットプリンターによる具体的な評価方法としては、印字後のインク乾燥性よりインクの吸収性を評価することができ、またインク吸収量は、インクの吐出量を増して印字した後のインク乾燥性や表面状態により判断することができる。

【0021】本発明において、カルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含む多孔質皮膜は、空孔部に急速にインクを吸収させることができるだけでなく、更に樹脂部にもインク吸収能力があるため、インクの定着性、インクの耐水性、インクの耐溶剤性も向上させることができる。更に本発明で使用するカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類は、分子中に疎水性の高い硝酸エステル基を保有し、かつ親水基の高いカルボキシアルキル基も保有するために、使用するインクに合うように調整することができる。従って、インクジェット等々に使用される水性インキだけではなく、特殊グラビアインク等々に使用される油性インクも分子中の疎水基置換度を高めに調整することにより水性インキと同様の効果を出すことができる。

【0022】本発明において、カルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含む多孔質皮膜には、公知の添加剤を配合しても良い。その例としては、タルク、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、コロイダルシリカ、アルミナゾル等の無機充填剤、結晶セルロース等のマット剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐水化剤、耐光性向上剤、保存性向上剤等が挙げられる。

【0023】本発明において、皮膜を形成するための塗工方法としては、本発明で使用するカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含む塗工液を、エアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、ロールコーター、アブリケーター、コンマコーター、含浸等の公知の方法に

より塗工することができる。塗工後の乾燥温度は、70～130℃の間、好ましくは80～120℃が良い。

【0024】本発明で使用する基材上に設けられる多孔質皮膜の厚みは、1～100μmが好ましいが、更に好ましくは5～50μmの範囲である。厚みがあまりに小さいとインク吸収能力が不足して、印字性、インク乾燥性が不十分となる。厚みが厚すぎると塗工が困難になり、塗工コストも上昇して経済的に不利となる。以上に述べたように、本発明の記録材料は、インクジェットを代表とする水性インキ対応の印刷基材として利用でき、インクジェット印刷以外には水性グラビア印刷、水性フレキソ印刷等にも利用することができる。また、水性以外の油性インキにも応用できるため、凸版印刷、平版印刷、特殊グラビア印刷、スクリーン印刷等にも用いることができる。その他、紫外線硬化型インキやトナー等への応用も可能である。

【0025】このように基材の少なくとも片面に多孔質皮膜を形成することにより、インクの吸収能力を向上することができ、上記に示したように非常に応用範囲の広い記録材料となる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。インク吸収能力の評価は、キャノン社製インクジェットプリンターBJC-420Jを使用して、HQモード（高品位、360×360dpi）およびFINEモード（高画質、720×360dpi）で記録シートにべた印字する。評価は目視により、印字直後にインキの滲みがないものを○、滲みが生じるものを×とした。

【0027】

【実施例1】硝酸エステル置換度1.87、カルボキシメチルエーテル置換度0.7のカルボキシメチルセルロース硝酸エステルからなるエマルジョン（平均粒径が0.10μm、固形分30%）を90重量部、成膜助剤としてカチオン変性ポリビニルアルコール（CM318：クラレ株式会社製）の10%水溶液を30重量部配合し、100μmのポリエステルシートに、乾燥後の膜厚が20～40μmになるようにバーコーターで塗工し、100℃の熱風オーブン中で5分間乾燥して記録材料を得た。

【0028】図1に塗膜の断面の電子顕微鏡写真を示す。ポリエステルシート上の皮膜が多孔質であることが判る。そのインク吸収能力は、HQモード＝○、FINEモード＝○であった。

【0029】

【実施例2】硝酸エステル置換度2.01、カルボキシメチルエーテル置換度0.5のカルボキシメチルセルロース硝酸エステルを100重量部とフタル酸ジブチルを1重量部からなるエマルジョン（平均粒径が0.33μm、固形分30%）を、100μmのポリエステルシ

トに、乾燥後の膜厚が20～40μmになるようにバーコーターで塗工し、100℃の熱風オープン中で5分間乾燥して記録材料を得た。

【0030】実施例1と同様に電子顕微鏡により観察したところ多孔質皮膜であった。そのインク吸収能力は、HQモード=○、FINEモード=○であった。

【0031】

【実施例3】ポリスチレンのエマルジョン（平均粒径が0.12μm、固形分40%）を90重量部、成膜助剤として硝酸エステル置換度1.06、カルボキシメチルエーテル置換度0.7のカルボキシメチルセルロースの硝酸エステルを水/エタノール重量比=9/1の混合溶剤に溶解した10重量%溶液を100重量部配合し、100μmのポリエステルシートに、乾燥後の膜厚が20～40μmになるようにバーコーターで塗工し、80℃の熱風オープン中で5分間乾燥して記録材料を得た。

【0032】電子顕微鏡観察により多孔質皮膜が形成されており、そのインク吸収能力は、HQモード=○、FINEモード=○であった。

【0033】

【実施例4】硝酸エステル置換度0.47、カルボキシメチルエーテル置換度1.6のカルボキシメチルセルロース硝酸エステルエマルジョン（平均粒径が4.8μm、固形分30%）を100重量部、成膜助剤としてカチオン変性ポリビニルアルコール（CM318）の10%水溶液を75重量部配合し、100μmのポリエステルシートに、乾燥後の膜厚が20～40μmになるようにバーコーターで塗工し、80℃の熱風オープン中で5分間乾燥して記録材料を得た。

【0034】電子顕微鏡観察より多孔質皮膜が形成されており、そのインク吸収能力は、HQモード=○、FINEモード=○であった。

【0035】

【実施例5】硝酸エステル置換度1.31、カルボキシメチルエーテル置換度0.7のカルボキシメチルセルロース硝酸エステルを100重量部、貧溶媒として沸点230℃のブチルカルビトールを250重量部、良溶媒と*

として沸点100℃の水を627重量部、中和剤として28%アンモニア水溶液を23重量部配合し、100μmのポリエステルシートに、乾燥後の膜厚が20～40μmになるようにバーコーターで塗工し、80℃の熱風オープン中で5分間乾燥して記録材料を得た。

【0036】電子顕微鏡観察より多孔質皮膜が形成されており、そのインク吸収能力は、HQモード=○、FINEモード=○であった。

【0037】

【比較例1】ポリビニルアルコール（鹸化度88mol%、4%水溶液の粘度5mPa·s/20℃）の10%水溶液を、100μmのポリエステルシートに、乾燥後の膜厚が20～40μmになるようにバーコーターで塗工し、100℃の熱風オープン中で乾燥して記録シートを得た。そのインク吸収能力は、HQモード=×、FINEモード=×であった。

【0038】

【比較例2】粒子径0.1μmL×0.01μmφ、固形分7%の水酸化アルミ水分散液を90重量部、カチオン変性ポリビニルアルコール（CM318）を10重量部配合し、100μmのポリエステルシートに、乾燥後の膜厚が20～40μmになるようにバーコーターで塗工し、100℃の熱風オープン中で乾燥して記録シートを得た。そのインク吸収能力は、HQモード=×、FINEモード=×であった。

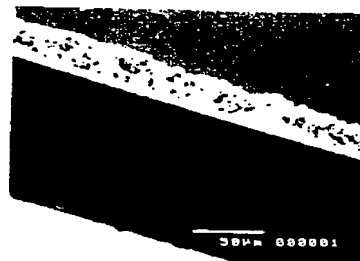
【0039】

【発明の効果】本発明の記録材料は、無水グルコース単位1個あたりの硝酸エステル基置換度が0.2～2.95、カルボキシアルキルエーテル基置換度が0.05～2.8であるカルボキシアルキルセルロースの硝酸エステル類を含む多孔質皮膜が形成されていることにより、インク吸収能力が極めて優れているので、インクジェットプリンターの高速記録に対応することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた記録材料の塗膜の断面の電子顕微鏡写真である。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成9年6月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

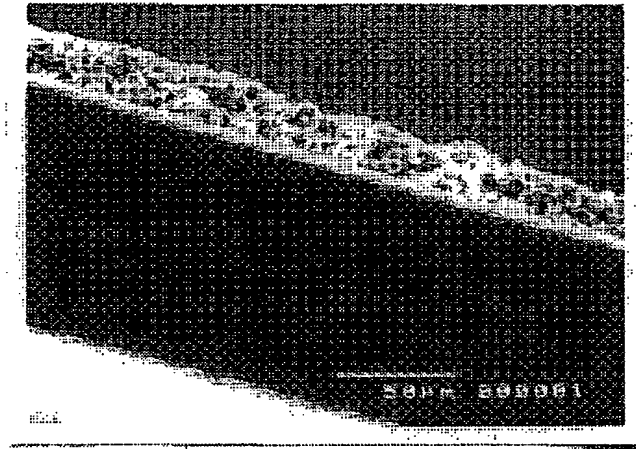
*【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

*

図面代用写真



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸

C 08 J 9/28

識別記号

1 0 1

F I

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y